

POWERED BY **Dialog**

Propylene-based resin composition for injection-moulded product - contains propylene-based polymer having specified properties and titanium dioxide

Patent Assignee: NIPPON POLYCHEM KK; JAPAN POLYCHEM CORP

Patent Family

Patent Number	Kind	Date	Application Number	Kind	Date	Week	Type
JP 11080455	A	19990326	JP 97246718	A	19970911	199923	B
JP 3578895	B2	20041020	JP 97246718	A	19970911	200469	

Priority Applications (Number Kind Date): JP 97246718 A (19970911)

Patent Details

Patent	Kind	Language	Page	Main IPC	Filing Notes
JP 11080455	A		12	C08L-023/10	
JP 3578895	B2		18	C08L-023/10	Previous Publ. patent JP 11080455

Abstract:

JP 11080455 A

Propylene-based resin compsn. for injection-moulded prod. consists of: (A) 95-99.95 wt. % of propylene-based polymer satisfying: (1) the amt. of structural unit deriving from propylene and that deriving from ethylene and/or 4-20C alpha -olefins are 100-80 mol % and 0-20 mol %, respectively, (2) MFR is 0.5-100 g/10 min., (3) memory effect is 0.9-1.3, and (4) average elution temp. is 75-120 deg. C and degree of dispersion of elution is up to 9; and (B) 5- 0.05 wt. % of TiO₂. When (A) has several elution peaks, the average elution temp. and the degree of dispersion of elution of peak on the side of high temp. should be in the ranges described above.

ADVANTAGE - The resin compsn. has good plasticising characteristics and high weather resistance and provides moulded prod. which is not liable to warp.

Dwg.0/0

Derwent World Patents Index

© 2005 Derwent Information Ltd. All rights reserved.

Dialog® File Number 351 Accession Number 12461117

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-80455

(43) 公開日 平成11年(1999) 3月26日

(51) Int.Cl.⁶
C 0 8 L 23/10
B 2 9 C 45/00
C 0 8 K 3/22
// B 2 9 K 23:00

識別記号

F I

C 0 8 L 23/10
B 2 9 C 45/00
C 0 8 K 3/22

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 12 頁)

(21) 出願番号 特願平9-246718

(22) 出願日 平成9年(1997) 9月11日

(71) 出願人 596133485

日本ポリケム株式会社

東京都千代田区有楽町一丁目10番1号

(72) 発明者 小笠原 剛

三重県四日市市東邦町1番地 日本ポリケム株式会社四日市技術センター内

(72) 発明者 井 上 勝

三重県四日市市東邦町1番地 日本ポリケム株式会社四日市技術センター内

(72) 発明者 小 林 辰 男

三重県四日市市東邦町1番地 日本ポリケム株式会社四日市技術センター内

(74) 代理人 弁理士 佐藤 一雄 (外2名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 射出成形体用プロピレン系樹脂組成物

(57) 【要約】

【課題】 反り特性、可塑化特性及び耐候性に優れた射出成形体用プロピレン系樹脂組成物を提供する。

【解決手段】 下記の要件 (a) ~ (d) を満たすプロピレン系重合体 95 ~ 99.95 重量% と酸化チタン 5 ~ 0.05 重量% からなることを特徴とする、射出成形体用プロピレン系樹脂組成物。

(a) : プロピレンから得られる構造単位が 100 ~ 80 モル%、エチレン及び/又は炭素数 4 ~ 20 の α -オレフィンから得られる構造単位が 0 ~ 20 モル% の割合で存在すること。

(b) : メルトフローレート (MFR) が 0.5 ~ 100 の範囲にあること。

(c) : メモリーエフェクト (ME) が 0.9 ~ 1.3 の範囲にあること。

(d) : 平均溶出温度 (T_{50}) が 75 ~ 120 °C の範囲にあり、溶出分散度 (σ) が 9 以下であること。また、溶出ピークが複数ある場合は高温側ピークの平均溶出度と溶出分散度が前記の範囲にあるものとする。

【特許請求の範囲】

【請求項1】下記の要件（a）～（d）を満たすプロピレン系重合体95～99.95重量%と酸化チタン5～0.05重量%からなることを特徴とする、射出成形体用プロピレン系樹脂組成物。

（a）：プロピレンから得られる構造単位が100～80モル%、エチレン及び／又は炭素数4～20の α -オレフィンから得られる構造単位が0～20モル%の割合で存在すること。

（b）：メルトフローレート（MFR）が0.5～100の範囲にあること。

（c）：メモリーエフェクト（ME）が0.9～1.3の範囲にあること。

（d）：平均溶出温度（ T_{50} ）が75～120℃の範囲にあり、溶出分散度（ σ ）が9以下であること。また、溶出ピークが複数ある場合は高温側ピークの平均溶出度と溶出分散度が前記の範囲にあるものとする。

【請求項2】射出成形体が、投影面積が500cm²を超える射出成形体である、請求項1に記載の射出成形体用プロピレン系樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、射出成形体用の反り特性、可塑性特性及び耐候性に優れた射出成形体用プロピレン系樹脂組成物に関するものである。

【0002】

【従来の技術】従来、ポリプロピレン等のプロピレン系樹脂は、成形性、剛性に優れ、かつ、リサイクル性や耐熱性にも優れている。また、ポリプロピレンは着色性に優れ、各種顔料を配合することにより様々な色彩を有する材料を製造することができ、各種成形品に加工されて、塩化ビニル、ポリスチレン等の他の樹脂と同様に、自動車、家庭電化製品、産業資材等の各種用途に広く使用されている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、着色ポリプロピレン樹脂を投影面積が500cm²を超えるような中型、大型の射出成形体の材料として用いた場合、結晶性樹脂であるため、固化する時に冷却度合いが場所によって異なったり、成形時の歪みが成形品に残ることや、顔料が製品の材料流れ方向と直角方向に対し異なる収縮率を持たせるといった異方的核剤効果を示す等の要因により、成形品が反り易いという問題点があった。また、顔料の種類によっては著しく耐候性を損ない、外観部品等に使用された場合、日光等の照射を受けて劣化し易いという問題点があった。更に、前記中型、大型の射出成形体では、加熱溶融の時間がネックとなり、サイクルアップが図り難いという問題もあった。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記現状

に鑑み、プロピレン系樹脂の反り特性、可塑性特性及び耐候性を改良するために鋭意検討した結果、特定のプロピレン重合体組成物が反り特性や可塑性特性に優れ、中型、大型の射出成形体の材料として好適なものであることを見出し、本発明を完成するに至ったものである。すなわち、本発明の射出成形体用プロピレン系樹脂組成物は、下記の要件（a）～（d）を満たすプロピレン系重合体95～99.95重量%と酸化チタン5～0.05重量%からなることを特徴とするものである。

（a）：プロピレンから得られる構造単位が100～80モル%、エチレン及び／又は炭素数4～20の α -オレフィンから得られる構造単位が0～20モル%の割合で存在すること。

（b）：メルトフローレート（MFR）が0.5～100の範囲にあること。

（c）：メモリーエフェクト（ME）が0.9～1.3の範囲にあること。

（d）：平均溶出温度（ T_{50} ）が75～120℃の範囲にあり、溶出分散度（ σ ）が9以下であること。また、溶出ピークが複数ある場合は高温側ピークの平均溶出度と溶出分散度が前記の範囲にあるものとする。

【0005】

【発明の実施の形態】

[I] 構成成分

(1) プロピレン系重合体

(i) 物性

本発明の射出成形体用プロピレン系樹脂組成物を構成するプロピレン系重合体としては、下記の要件（a）～（d）を満たすものであることが重要である。

（a）：プロピレンから得られる構造単位が100～80モル%、エチレン及び／又は炭素数4～20の α -オレフィンから得られる構造単位が0～20モル%の割合で存在すること。

（b）：メルトフローレート（MFR）が0.5～100の範囲にあること。

（c）：メモリーエフェクト（ME）が0.9～1.3の範囲にあること。

（d）：平均溶出温度（ T_{50} ）が75～120℃の範囲にあり、溶出分散度（ σ ）が9以下であること。また、溶出ピークが複数ある場合は高温側ピークの平均溶出度と溶出分散度が前記の範囲にあるものとする。

【0006】(a) 構造

本発明のプロピレン系樹脂組成物を構成するプロピレン系重合体は、プロピレン単独重合体、プロピレンとエチレン及び／又は炭素数4～20の α -オレフィンとのランダム共重合体、或いは、プロピレンから得られる構造単位が100～90モル%、エチレン及び／又は炭素数4～20の α -オレフィンから得られる構造単位が0～10モル%である結晶性プロピレン重合体部30～95重量部と、プロピレンから得られる構造単位が0～80

モル%、エチレン及び／又は炭素数4～20の α -オレフィンから得られる構造単位が100～20モル%であるプロピレン系共重合体部分70～5重量部とからなるプロピレン系ブロック共重合体が用いられ、そのプロピレン系重合体中に、プロピレンから得られる構造単位が100～80モル%、好ましくは100～85モル%と、エチレン及び／又は炭素数4～20の α -オレフィンから得られる構造単位が0～20モル%、好ましくは0～15モル%の割合で含有されていることが重要である。上記プロピレンと共重合されるモノマーのエチレン及び／又は炭素数4～20の α -オレフィンとしては、エチレン、ブテン-1、ペンテン-1、ヘキセン-1、オクテン-1、4-メチルペンテン-1等を挙げることができる。モノマーの構造単位が上記範囲を超過する場合には、剛性が大きく低下してしまい、実用性が損なわれてしまう。プロピレン系重合体中のプロピレンから得られる構造単位、及び、エチレン及び／又は炭素数4～20の α -オレフィンから得られる構造単位は、 ^{13}C -NMR（核磁気共鳴法）を用いて測定される値である。具体的には、日本電子社製FT-NMRの270 MHzの装置により測定することができる。

【0007】(b) メルトフローレート (MFR)

本発明のプロピレン系樹脂組成物において用いられる上記プロピレン系重合体は、そのメルトフローレート (MFR) がJIS-K7210 (230℃2.16 kg荷重) に準拠して測定される値で、0.5～100 g/10分、好ましくは1～80 g/10分、特に好ましくは4～60 g/10分であることが重要である。上記MFRが上記範囲を上回ると製品の衝撃強度が不足する傾向があり、一方MFRが上記範囲を下回ると成形時に流動不良となる。

【0008】(c) メモリーエフェクト (ME)

本発明のプロピレン系樹脂組成物において用いられる上記プロピレン系重合体は、メモリーエフェクト (ME) が0.9～1.3、好ましくは0.95～1.28、特に好ましくは0.98～1.25の範囲にあることが重要である。

メモリーエフェクト (ME) の測定

$$\sigma = T_{81.4} - T_{15.9}$$

また、溶出分散度 (σ) が上記範囲を超過すると、結晶性を阻害する立体規則性の悪い成分やモノマー組成の大きく異なる部分が増加し、反り特性と可塑性特性に優れたポリプロピレン系樹脂組成物となり得ない。

【0012】温度上昇溶離分別による溶出曲線の測定

上記温度上昇溶離分別 (TREF) の測定は、一定高温でポリマーを完全に溶解させた後に冷却し、不活性担体表面に薄いポリマー層を生成させる。次に、温度を連続又は段階的に昇温して、溶出した成分を回収し、その濃度を連続的に検出して、その溶出量と溶出温度によって描かれるグラフ (溶出曲線) であり、ポリマーの組成分

上記メモリーエフェクト (ME) の測定は、メルトインデクサーのシリンダー内温度を190℃に設定し、長さ8.00 mm、径1.00 mm ϕ 、L/D=8のオリフィスを用いる。また、オリフィス直下にエチルアルコールを入れたメスシリンダーを置く、オリフィス直下とエチルアルコール液面との距離は20 \pm 2 mmにする。この状態でサンプルをシリンダー内に投入し、1分間の押出物の量が0.10 \pm 0.03 gになるように荷重を調節し、6分後から7分後の押出物をエクソール中に落とし、固化してから採取する。そして、この採取した押出物のストランド状サンプルの直径を上端から1 cm部分、下端から1 cm部分、中央部分の3箇所で最大値、最小値を測定し、計6箇所測定した直径の平均値をもってメモリーエフェクト (ME) 値とする。

【0009】(d) 平均溶出温度 (T_{50}) 及び溶出分散度 (σ)

本発明のプロピレン系樹脂組成物において用いられる上記プロピレン系重合体は、温度上昇溶離分別 (TREF: Temperature Rising Elution Fraction) によって得られる溶出曲線の平均溶出温度 (T_{50}) が75～120℃、好ましくは80～120℃、特に好ましくは85～120℃の範囲内にあり、かつ溶出分散度 (σ) が9以下、好ましくは8以下、特に好ましくは7.7以下のものであることが重要である。

【0010】平均溶出温度 (T_{50})

上記平均溶出温度 (T_{50}) は、溶出重合体の積算重量が50%となる時の温度を示すものである。平均溶出温度 (T_{50}) が上記範囲未満であると分子量が低すぎるか、融点が低すぎるために、剛性不足の原因となる。また、上記範囲を超過すると分子量が高すぎるか、融点が高すぎて成形が困難となる。

【0011】溶出分散度 (σ)

また、上記溶出分散度 (σ) は、下記式 (1) の様に、溶出重合体の積算重量が15.9%となる時の温度 ($T_{15.9}$) と溶出重合体が84.1%となる時の温度 ($T_{84.1}$) の温度差を示すものである。

$$\sigma = T_{84.1} - T_{15.9} \quad \dots (1)$$

布を測定することができる。温度上昇溶離分別 (TREF) の測定の詳細については、Journal of Applied Polymer Science 第26巻 第4217～4231頁 (1981年) に記載される装置及び方法にて行なわれる。

【0013】(B) 製造

本発明のプロピレン系樹脂組成物において用いられるプロピレン系重合体は、後述する成分 (A)、成分 (B)、並びに、必要において用いられる成分 (C) からなる、いわゆるメタロセン触媒の存在下で重合させることにより製造することができる。

<成分(A)>成分(A)としては、一般式
 $Q^1 (C_5 H_{4-a} R^1_a) (C_5 H_{4-b} R^2_b) Me X^1 Y^1$

【ここで、 Q^1 は二つの共役五員環配位子を架橋する結合性基であり、炭素数1～20の2価の炭化水素基、炭素数1～20の炭化水素基を有するシリレン基、炭素数1～20の炭化水素基を有するゲルミレン基を示し、Meはジルコニウム、ハフニウムを、 X^1 及び Y^1 は、それぞれ独立して、水素、ハロゲン基、炭素数1～20の炭化水素基、炭素数1～20のアルコキシ基、炭素数1～20のアルキルアミド基、トリフルオロメタンスルホン酸基、炭素数1～20の燐含有炭化水素基又は炭素数1～20の珪素含有炭化水素基を示す。 R^1 及び R^2 は、それぞれ独立して、炭素数1～20の炭化水素基、ハロゲン基、アルコキシ基、珪素含有炭化水素基、燐含有炭化水素基、窒素含有炭化水素基又は硼素含有炭化水素基を表わす。また、隣接する2個の R^1 又は R^2 がそれぞれ結合して環を形成していてもよい。 a 及び b は $0 \leq a \leq 4$ 、 $0 \leq b \leq 4$ を満足する整数である。但し、 R^1 及び R^2 を有する2個の五員環配位子は基 Q^1 を介しての相対位置の観点において、Meを含む平面に対して非対称である。】で表わされる化合物である。

【0014】上記 Q^1 は上記した様に、二つの共役五員環配位子を架橋する結合性基であり、(イ) 炭素数1～20、好ましくは1～6、の2価の炭化水素基、更に詳しくは、例えば、アルキレン基、シクロアルキレン基、アリーレン等の不飽和炭化水素基、(ロ) 炭素数1～20、好ましくは1～12、の炭化水素基を有するシリレン基、(ハ) 炭素数1～20、好ましくは1～12、の炭化水素基を有するゲルミレン基である。なお、2価の Q^1 基の両結合手間の距離は、その炭素数の如何に関わらず、 Q^1 が鎖状の場合に4原子程度以下、好ましくは3原子以下であることが、 Q^1 が環状基を有するものである場合は、当該環状基+2原子程度以下、就中当該環状基のみであることが、それぞれ好ましい。従って、アルキレンの場合はエチレン及びイソプロピリデン(両結合手間の距離は2原子及び1原子)が、シクロアルキレン基の場合はシクロヘキシレン基(結合手間の距離がシクロヘキシレン基のみ)が、アルキルシリレンの場合は、ジメチルシリレン基(結合手間の距離が1原子)がそれぞれ好ましい。

【0015】Meは、ジルコニウム、ハフニウムである。 X^1 及び Y^1 は、それぞれ独立に、すなわち同一でも異なっても良くて、

- (イ) 水素
- (ロ) ハロゲン(弗素、塩素、臭素、沃素、好ましくは塩素)
- (ハ) 炭素数1～20の炭化水素基
- (ニ) 炭素数1～20のアルコキシ基
- (ホ) 炭素数1～20のアルキルアミド基

- (ヘ) 炭素数1～20の燐含有炭化水素基
- (ト) 炭素数1～20の珪素含有炭化水素基
- (チ) トリフルオロメタンスルホン酸基

を示す。

【0016】また、 R^1 及び R^2 は、それぞれ独立して、炭素数1～20の炭化水素基、ハロゲン基、アルコキシ基、珪素含有炭化水素基、燐含有炭化水素基、窒素含有炭化水素基又は硼素含有炭化水素基を示す。また、隣接する2個の R^1 又は2個の R^2 がそれぞれ結合して環を形成していてもよい。 a 及び b は $0 \leq a \leq 4$ 、 $0 \leq b \leq 4$ を満足する整数である。具体的な例としては、特開平8-208733号公報に例示した化合物を挙げることができる。例えば、①ジメチルシリレンビス(2,4-ジメチルインデニル) ジルコニウムジクロリド、②ジメチルシリレンビス(2-メチル-4-イソプロピルインデニル) ジルコニウムジクロリド、③ジメチルシリレンビス(2-メチル-4-フェニルインデニル) ジルコニウムジクロリド、④ジメチルシリレンビス(2-メチル-4,5-ベンゾインデニル) ジルコニウムジクロリド等を挙げることができる。これらの中でもジメチルシリレンビス(2-メチル-4,5-ベンゾインデニル) ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレンビス(2-メチル-4-フェニルインデニル) ジルコニウムジクロリドを用いることが好ましい。

【0017】<成分(B)>成分(B)は、成分(B-1)アルミニウムオキシ化合物、成分(B-2)ルイス酸、或いは成分(B-3)成分(A)と反応して成分(A)をカチオンに変換することが可能なイオン性化合物を挙げることができる。ルイス酸のあるものは、「成分(A)と反応して成分(A)をカチオンに変換することが可能なイオン性化合物」として捉えることができる。従って、「ルイス酸」及び「成分(A)と反応して成分(A)をカチオンに変換することが可能なイオン性化合物」の両者に属する化合物は、いずれか一方に属するものと解釈するものとする。

【0018】成分(B)のうち、(B-1)、(B-2)、(B-3)についての具体的な化合物や製造方法については、特開平6-239914号、特開平8-208733号の各公報に例示された化合物や製造方法を挙げることができる。例えば、成分(B-1)としては、1種類のトリアルギルアルミニウムと水から得られるメチルアルモキサン、エチルアルモキサン、ブチルアルモキサン、イソブチルアルモキサン、2種類のトリアルギルアルミニウムと水から得られるメチルエチルアルモキサン、メチルブチルアルモキサン、メチルイソブチルアルモキサン、また、アルキルボロン酸としては、メチルボロン酸、エチルボロン酸、ブチルボロン酸、イソブチルボロン酸等を挙げることができる。また、成分(B-3)としては、トリフェニルカルボニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、更に成分

(B-2)としては、トリフェニル硼素、トリス(3,5-ジフルオロフェニル)硼素、トリス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、N,N-ジメチルアニリニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレートを好ましい。

【0019】成分(C):有機アルミニウム化合物
上記成分(C)として用いられる有機アルミニウム化合物としては、

一般式 $(AlR^4)_n X_{3-n}$

【式中、 R^4 は炭素数1~20、好ましくは1~10のアルキル基を表わし、Xはハロゲン、水素、アルコキシ基、アミノ基を表わす。nは1~3、好ましくは2~3の整数、mは1~2、好ましくは1、を表わす。】で表わされる化合物であり、これらの化合物は単独或いは複数種で使用することができる。具体的な化合物としては、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリノルマルプロピルアルミニウム、トリノルマルブチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリノルマルヘキシルアルミニウム、トリノルマルオクチルアルミニウム、トリノルマルデシルアルミニウム、ジエチルアルミニウムモノクロライド、エチルアルミニウムセスキクロライド、ジエチルアルミニウムヒドريد、ジエチルアルミニウムエトキシド、ジエチルアルミニウムジメチルアミド、ジイソブチルアルミニウムヒドريد、ジイソブチルアルミニウムクロライド等を挙げることができる。これらの中でも好ましくはm=1、n=3のトリアルキルアルミニウム及びジアルキルアルミニウムヒドريدである。更に好ましくは R^4 が炭素数1~8であるトリアルキルアルミニウムである。

【0020】触媒の形成
上記のプロピレン系重合体を製造する際に用いられる触媒としては、上記の成分

(A)、成分(B)、並びに、必要に応じて用いられる成分(C)からなる、いわゆるメタロセン触媒を重合槽内で或いは重合槽外で重合させるべきモノマーの存在下或いは不存在下に接触させることにより調製することができる。上記メタロセン触媒は微粒子状の固体を担体として用い、固体状触媒として使用することも可能である。微粒子状の固体としては、シリカ、アルミナ等の無機の多孔質酸化物や有機化合物としては、エチレン、プロピレン、1-ブテン等の α -オレフィン、若しくは、スチレンを主成分として生成される重合体又は共重合体等の有機化合物等を挙げることができる。上記メタロセン触媒は、オレフィンの存在下で予備重合を行なったものであっても良い。予備重合に用いられるオレフィンとしては、プロピレン、エチレン、1-ブテン、3-メチルブテン-1、スチレン、ジビニルベンゼン等が用いられるが、これらと他のオレフィンの混合物であっても良い。

【0021】上記メタロセン触媒の調製において使用される成分(A)、成分(B)、成分(C)の使用量は任

意であるが、一般的に成分(B)として何を選択するかで好ましい使用量の範囲が異なる。成分(B)として成分(B-1)を使用する場合、成分(B-1)のアルミニウムオキシ化合物中のアルミニウム原子と成分(A)中の遷移金属の原子比(Al/Me)が1~100、000、好ましくは10~10,000、更に好ましくは50~5,000の範囲内である。成分(B)として成分(B-2)のルイス酸や上記成分(B-3)のイオン性化合物を使用する場合は、成分(A)中の遷移金属と成分(B-2)、成分(B-3)のモル比が0.1~1,000、好ましくは0.5~100、特に好ましくは1~50の範囲で使用される。もし、成分(C)の有機アルミニウム化合物を使用する場合ならば、その使用量は、対成分(A)に対するモル比で 10^5 以下、更に 10^4 以下、特に 10^3 以下の範囲が好ましい。

【0022】(B) 重合

成分(A)、成分(B)、並びに必要に応じて用いられる成分(C)からなる、いわゆるメタロセン触媒を用いるプロピレン系重合体の製造は、プロピレン単独、或いは、プロピレンとエチレン又は炭素数4~20の α -オレフィンとを混合接触させることにより行なわれる。共重合の場合は、反応系中の各モノマーの量比は経時的に一定である必要はなく、各モノマーを一定の混合比で供給することも便利であるし、供給するモノマーの混合比を経時的に変化させることも可能である。また、共重合反応比を考慮してモノマーのいずれかを分割添加することもできる。重合様式は、触媒成分と各モノマーが効率良く接触するならば、あらゆる様式の方法を採用することができる。具体的には、不活性溶媒を用いるスラリー法、不活性溶媒を実質的に用いずにプロピレンを溶媒として用いるバルク法、溶液重合法、或いは、実質的に液体溶媒を用いず各モノマーを実質的にガス状に保つ気相法等を採用することができる。また、連続重合、回分式重合にも適用される。スラリー重合の場合には、重合溶媒としてヘキサン、ヘプタン、ペンタン、シクロヘキサン、ベンゼン、トルエン等の飽和脂肪族又は芳香族炭化水素の単独或いは混合物として用いることができる。重合時条件としては、重合温度が-78℃~160℃、好ましくは0℃~150℃であり、その時の分子量調節剤として補助的に水素を用いることができる。また、重合圧力は0~90 kg/cm²・G、好ましくは0~60 kg/cm²・G、特に好ましくは1~50 kg/cm²・Gが適当である。

【0023】(2) 酸化チタン

本発明のプロピレン系樹脂組成物においては、酸化チタンを0.05~5.0重量%含有し、かつ有機顔料のトータル量が0.1重量%以下であることが重要である。顔料の酸化チタンの量が上記範囲未満では発明の効果である耐候性を発揮し得ないし、一方、上記範囲を超過すると不経済であるばかりか耐候性も損なってしまう。本

発明のプロピレン系樹脂組成物において用いられる酸化チタンは結晶構造的にルチル型とアナターズ型があるが、ルチル型が好ましい。また、酸化チタンはその生成過程において、使用媒体中での分散性や、耐候性を改良するために Al_2O_3 、 SiO_2 、 ZnO 等で表面処理される場合があるが、本発明の用途においては Al_2O_3 及び SiO_2 で表面処理されたものが好ましい。

【0024】(3) 付加的成分(任意成分)

本発明のプロピレン系樹脂組成物においては、上記プロピレン系重合体及び酸化チタン以外に、他の付加的成分(任意成分)を本発明の効果を著しく損なわない範囲で配合することもできる。この付加的成分としては、通常のポリオレフィン樹脂用配合剤として使用される核剤、フェノール系酸化防止剤、燐系酸化防止剤、硫黄系酸化防止剤、中和剤、光安定剤、紫外線吸収剤、滑剤、帯電防止剤、分散剤、酸化チタン以外の無機顔料、有機顔料、金属不活性剤、過酸化物、充填剤、抗菌防霉剤、蛍光増白剤、及び、本発明に使用する以外の樹脂、エチレン・プロピレン系ゴム、エチレン・ブテン系ゴム、エチレン・ヘキセン系ゴム、エチレン・オクテン系ゴム等を挙げることができる。

【0025】核剤

上記核剤の具体例としては、2, 2-メチレン-ビス(4, 6-ジ-*t*-ブチルフェニル) 燐酸ナトリウム、タルク、1, 3, 2, 4-ジ(p-メチルベンジリデン) ソルビトール等のソルビトール系化合物、ヒドロキシジ(t-ブチル安息香酸アルミニウム、2, 2-メチレン-ビス(4, 6-ジ-*t*-ブチルフェニル) 燐酸と炭素数8~20の脂肪族モノカルボン酸リチウム塩混合物(旭電化(株)製 商品名NA21)等を挙げることができる。

【0026】フェノール系酸化防止剤

上記フェノール系酸化防止剤の具体例としては、トリス-(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)-イソシアヌレート、1, 1, 3-トリス(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-*t*-ブチルフェニル) ブタン、オクタデシル-3-(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオネート、ペンタエリスリチル-テトラキス[3-(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオネート]、1, 3, 5-トリメチル-2, 4, 6-トリス(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンジル) ベンゼン、3, 9-ビス[2-{3-(3-*t*-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル) プロピオニルオキシ}-1, 1-ジメチルエチル]-2, 4, 8, 10-テトラオキサスピロ[5, 5]ウンデカン、1, 3, 5-トリス(4-*t*-ブチル-3-ヒドロキシ-2, 6-ジメチルベンジル) イソシアヌル酸等を挙げることができる。

【0027】燐系酸化防止剤

燐系酸化防止剤の具体例としては、トリス(ミックス

ド、モノ及びジノニルフェニルホスファイト)、トリス(2, 4-ジ-*t*-ブチルフェニル) ホスファイト、4, 4'-ブチリデンビス(3-メチル-6-*t*-ブチルフェニル-ジ-トリデシル) ホスファイト、1, 1, 3-トリス(2-メチル-4-ジ-トリデシルホスファイト-5-*t*-ブチルフェニル) ブタン、ビス(2, 4-ジ-*t*-ブチルフェニル) ペンタエリスリトール-ジ-ホスファイト、テトラキス(2, 4-ジ-*t*-ブチルフェニル)-4, 4'-ビフェニレンジホスホナイト、テトラキス(2, 4-ジ-*t*-ブチル-5-メチルフェニル)-4, 4'-ビフェニレンジホスホナイト、ビス(2, 6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェニル) ペンタエリスリトール-ジ-ホスファイト等を挙げることができる。

【0028】硫黄系酸化防止剤

上記硫黄系酸化防止剤の具体例としては、ジステアリル-チオ-ジ-プロピオネート、ジミリスチル-チオ-ジ-プロピオネート、ペンタエリスリトール-テトラキス-(3-ラウリル-チオ-プロピオネート)等を挙げることができる。

【0029】中和剤

上記中和剤の具体例としては、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸亜鉛、ハイドロタルサイト、ミズカラック(水沢化学(株)製)等を挙げることができる。

【0030】ヒンダードアミン系の安定剤

上記ヒンダードアミン系の安定剤の具体例としては、琥珀酸ジメチルと1-(2-ヒドロキシエチル)-4-ヒドロキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジンとの重縮合物、テトラキス(1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジル) 1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボキシレート、ビス(1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジル) セバケート、N, N-ビス(3-アミノプロピル) エチレンジアミン・2, 4-ビス[N-ブチル-N-(1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジル) アミノ]-6-クロロ-1, 3, 5-トリアジン縮合物、ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル) セバケート、ポリ[{6-(1, 1, 3, 3-テトラメチルブチル) イミノ-1, 3, 5-トリアジン-2, 4-ジイル} {(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル) イミノ}ヘキサメチレン {2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル) イミノ}]、ポリ[(6-モルホリノ-5-トリアジン-2, 4-ジイル) {(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル) イミノ}ヘキサメチレン {(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル) イミノ}]等を挙げることができる。

【0031】滑剤

上記滑剤の具体例としては、オレイン酸アミド、ステアリン酸アミド、ベヘン酸アミド、エチレンビスステアロイド等の高級脂肪酸アミド、シリコンオイル、高級脂肪

酸エステル等を挙げることができる。

【0032】帯電防止剤

帯電防止剤としては、高級脂肪酸グリセリンエステル、アルキルジエタノールアミン、アルキルジエタノールアミド、アルキルジエタノールアミド脂肪酸モノエステル等を挙げることができる。

【0033】分散剤

分散剤としては、ステアリン酸マグネシウム、ステアリン亜鉛、ポリエチレンワックス、ポリプロピレンワックス、パラフィンワックス、マイクロクリスタリンワックス、カルナバワックス、カンデリラワックス、セレンシワックス、オーリキュリーワックス、蜜蝋、モンタンワックス、アマニ油等の植物油、流動パラフィン等の鉱物油、ポリブテン等を挙げることができる。

【0034】酸化チタン以外の無機顔料

酸化チタン以外の無機顔料としては、次に挙げるものも添加することができる。具体的には、白色系の亜鉛華、リトボン、鉛白、赤色系の弁柄、鉛炭、モリブデンレッド、カドミウムレッド、黄色系の黄鉛、カドミウムイエロー、チタンイエロー、鉄黄、橙系のクロムオレンジ、カドミウムオレンジ、緑系のクロムグリーン、酸化クロム、ギネグリーン、スピネルグリーン、茶系の亜鉛フェライト、青色系の紺青、群青、コバルトブルー、紫色系のマンガン紫、コバルト紫、紫弁柄、黒系のカーボンブラック、鉄黒等を挙げることができる。

【0035】有機顔料

有機顔料としては、プロピレン系樹脂組成物中のトータル含有量が0.1重量%を超えないことが好ましい。有機顔料の具体例としては、赤色系のレーキレッドC、レーキレッドD、ブリリアントカーミン6B、リソールレッド、パーマネントレッド4R、ウォッチングレッド、チオインジゴレッド、アリザリンレッド、キナクリドンレッド、ローダミンレーキ、オレンジレーキ、ベンズイミダゾロンレッド、ピラゾロンレッド、縮合アゾレッド、ベリレンレッド、パーマネントカーミンFB、キナクリドンマゼンダ、黄色系のイソインドリノンイエロー、ベンジジンイエロー、ファーストイエロー、フラボンスロンイエロー、ナフトールイエロー、キノリンイエロー、ベンズイミダゾロンイエロー、HRイエロー、縮合アゾイエロー、橙色系ベンズイミダゾロンオレンジ、ベリノンオレンジ、緑系のフタロシアニングリーン、ピグメントグリーンB、ナフトールグリーン、アシッドグリーンレーキ、マラカイトグリーンレーキ、青色系のフタロシアニンブルー、インダンスレンブルーRS、ファーストスカイブルーレーキ、アルカリブルーレーキ、ビクトリアブルーレーキ、紫色系のファーストバイオレットB、メチルバイオレットレーキ、ジオキサジンバイオレット等を挙げることができる。

【0036】[II] プロピレン系樹脂組成物の製造

(i) 配合・熔融・混練

本発明のプロピレン系樹脂組成物を製造するには、一般的に上記プロピレン系重合体に酸化防止剤、中和剤等の添加剤及び顔料を配合して、混合、熔融、混練することにより製造することができる。上記混合、熔融、混練は、通常、ヘンシェルミキサー、スーパーミキサー、Vブレンダー、タンブラーミキサー、リボンブレンダー、パンバリーミキサー、ニーダーブレンダー、一軸又は二軸の混練押出機にて実施することができる。これらの中でも一軸又は二軸の混練押出機により混合或いは熔融混練を行なうことが好ましい。

【0037】[III] 射出成形体の製造

上記プロピレン系樹脂組成物は、通常の射出成形、特に好ましくは中型又は大型の射出成形を行なうことにより目的とする成形体を得ることができる。射出成形体は、通常の射出成形体であっても良いが、投影面積が 500 cm^2 を超える、好ましくは 550 cm^2 以上の平滑面を有する中型又は大型の成形体であることが好ましい。これら中型又は大型の射出成形は一般に $180\sim 240^\circ\text{C}$ の温度、型締力 $150\sim 4,000\text{ t/cm}^2$ 、射出圧力 $1,800\sim 400\text{ kg/cm}^2$ 、金型温度 $30\sim 50^\circ\text{C}$ の条件下で行なわれるのが一般的である。このような射出成形体の具体例としては、バンパー、インストルメントパネル、コンソールボックス、ダッシュボード、ドアトリム等の自動車向け材料、洗濯機、冷蔵庫、掃除機、テレビ、エアコン、音響機器、OA機器、通信機器、ジャーポット、炊飯器等の家庭電化製品向け材料、コンテナ、パレット、サイジングパネル等の産業資材材料、トイレ、便器、洗濯機パン等の住宅設備材料、洗面器、風呂用腰掛け、衣装箱等の生活用品材料を挙げることができる。これらの中で好ましい射出成形体としては、投影面積が 500 cm^2 を超える中型及び大型の平滑面を有する成形品、例えば、洗濯機パン、便座蓋、便座、炊飯器、エアコン室外機パネル等を挙げることができる。

【0038】

【実施例】以下に示す実施例及び比較例によって、本発明を更に具体的に説明する。

[I] プロピレン系樹脂の製造

<製造例1>

[(r)-ジメチルシリレンビス(2-メチルベンゾインデニル)ジルコニウムジクロリド]の合成

Organometallics 1994, 13, 964の文献に記載された方法に従って合成した。

【0039】[触媒の合成] 内容積0.5リットルの攪拌翼の付いたガラス製反応器に、WITCO社製MAO on SiO_2 2.4g (20.7mmol-AI)を添加し、n-ヘプタン50mlを導入し、予めトルエンに希釈した(r)-ジメチルシリレンビス(2-メチルベンゾインデニル)ジルコニウムジクロリド溶液20.0ml (0.0637mmol)を加え、続いて

イソブチルアルミニウム (TIBA)・n-ヘプタン溶液 4.14 ml (3.03 mmol) を加えた。その後、室温にて2時間反応させ、更に、プロピレンをフローさせて予備重合を実施し、固体触媒①を得た。

【0040】〔重合〕内容積200リットルの攪拌式オートクレーブ内をプロピレンで十分に置換した後、トリエチルアルミニウム・n-ヘプタン溶液 3 g、液化プロピレン 45 kg、水素 6.5 NL を導入し、内温を 40℃ に維持した。次いで、固体触媒① (予備重合によるポリマー成分を除いた量として) 1.5 g を加えた。その後、65℃ に昇温して重合を開始させ、3時間その温度を維持した。そして、エタノール 100 ml を添加して反応を停止させた。残ガスをバージし、ポリマーを乾燥した。その結果、MFR が 9.7 g/10 分であるホモポリプロピレンが 13.1 kg 得られた。このポリマーの分析を行なった結果、ME は 1.11 であった。また、TREF による平均溶出温度 (T_{50}) は 96.0℃ であり、溶出分散度 (σ) は 5.6 であった。

【0041】メモリーエフェクト (ME) の測定
メルトインデクサーのシリンダー内温度を 190℃ に設定し、オリフィスは長さ 8.00 mm、径 1.00 mm ϕ 、L/D=8 を用いる。また、オリフィス直下にエチルアルコールを入れたメスシリンダーを置く (オリフィスとエチルアルコール液面との距離は 20 \pm 2 mm にする。)。この状態でサンプルをシリンダー内に投入し、1 分間の押出量が 0.10 \pm 0.03 g になるように荷重を調節し、6 分後から 7 分後の押出物をエタノール中に落とし、固化してから採取する。採取した押出物のストランド状サンプルの直径を上端から 1 cm 部分下端から 1 cm 部分、中央部分の 3 箇所を測定し、計 6 箇所測定した直径の平均値をもって ME 値とする。

【0042】温度上昇溶離分別 (TREF) の測定
上記温度上昇溶離分別 (TREF) による溶出曲線のピークの測定は、一度高温にてポリマーを完全に溶解させた後に冷却し、不活性担体表面に薄いポリマー層を生成させ、次いで、温度を連続又は段階的に昇温して、溶出した成分を回収し、その濃度を連続的に検出して、その溶出量と溶出温度を測定することにより測定した。該溶出曲線の測定は、以下に示す測定条件下で行なわれた。

溶媒 : o-ジクロロベンゼン

測定濃度 : 4 mg/ml

注入量 : 0.5 ml

カラム : 4.6 mm ϕ \times 150 mm

冷却速度 : 100℃ \times 120 分

【0043】<製造例 2 (比較例)>内容積 200 リットルの攪拌式オートクレーブ内をプロピレンで十分に置換した後、精製した n-ヘプタン 60 リットルを導入し、ジエチルアルミニウムクロライド 90 g、東邦チタニウム社製三塩化チタン触媒 33 g を 30℃ でプロピレ

ン雰囲気下に導入した。更に、気相部水素濃度を 7.0 容量% に保ちながら 65℃ の温度でプロピレン 9 kg/時間のフィード速度で 4 時間フィードした後、更に 1 時間重合を継続した。その後、ブタノールにより触媒を分解し、生成物を濾過し及び乾燥を行なって、MFR が 9.7 g/10 分であるホモポリプロピレンが 30 kg が得られた。このポリマーの分析を行なった結果、ME は 1.53 であった。また、TREF による平均溶出温度 (T_{50}) は 116℃ であり、溶出分散度 (σ) は 15.2 であった。

【0044】〔II〕プロピレン系樹脂組成物の製造
実施例 1

製造例 1 のホモポリマーに対し中和剤としてステアリン酸カルシウム 0.05 重量部、及び、ペンタエリスリチルーテトラキス [3- (3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオネート] 0.05 重量部、トリス (2, 4-ジ-*t*-ブチルフェニル) ホスファイト 0.05 重量部及び表 1 に記載される所定量の顔料 (白)、顔料分散剤としてステアリン酸マグネシウム 0.2 重量部を添加してスーパーミキサーにて 3 分間混合し、230℃ に加熱したスクリー径が 30 mm の押出機にて熔融混練しペレット状のプロピレン系樹脂組成物を作成した。

【0045】〔III〕射出成形体の製造
上記プロピレン系樹脂組成物を 31 cm \times 20 cm \times 2 cm (厚み 0.2 cm) の箱型形状 (投影面積 620 cm²) の金型を用いて、下記の成形条件で射出成形を行なった。

〔成形条件〕

成形機 : 東芝射出成形機 IS170

成形温度 : 220℃

射出時間 : 5 秒

射出圧力 : 一次 1,500 kg/cm²
二次 400 kg/cm²

冷却時間 : 15 秒

金型温度 : 30℃

次に、以下に示す評価方法に従って評価を行ない、その結果を表 1 に示す。

【0046】〔評価方法〕

反り特性

成形後、製品を 48 Hr 恒温室 (23℃、湿度 50%) に置いた後、製品箱を箱開口面が下を向くように平らな台盤上に置き、箱の開口面の 1 短辺を台盤に押さえ付け、押さえしていない側の箱開口面上短辺と台盤との距離の最大値を測定し製品の反り寸法とした。

可塑化特性

反り検討用箱型成形体の成形時に、箱製品射出成形用の樹脂を計量 (可塑化) する時間を測定し、可塑化時間とした (成形機のモニターに計量時間として表示され

る。))。

耐候性

上記射出成形により得られた箱成形品から10cm×6cm(厚さ0.2cm)の大きさをシートを打ち抜き、キセノンランプ使用耐候性試験機を用いて、ブラックパネル、温度63℃、雨有り(スプレー照射12分/60分サイクル)の条件下で試験片を曝した。この曝した試験片の表面を顕微鏡60倍下で外観を観察し、クラック発生までの時間を測定した。

【0047】実施例2

実施例1のポリプロピレンホモポリマーに代え、製造例2のポリプロピレン・エチレンランダム共重合体にして、顔料を淡青色にした以外は実施例1と同様にして評価した。その結果を表1に示す。

【0048】実施例3

実施例1のポリプロピレンホモポリマーに代え、製造例3のポリプロピレンホモポリマーにして、顔料を淡黄色にした以外は実施例1と同様にして評価した。その結果を表1に示す。

【0049】比較例1

実施例1において、顔料を濃赤色にした以外は、実施例

1と同様にして評価した。その結果を表2に示す。

【0050】比較例2

実施例1において、顔料を濃青色にした以外は、実施例1と同様にして評価した。その結果を表2に示す。

【0051】比較例3

実施例1のポリプロピレンホモポリマーに代え、製造例2のポリプロピレンホモポリマーにして、顔料を白にした以外は実施例1と同様にして評価した。その結果を表2に示す。

【0052】比較例4

比較例3において、顔料を淡青色にした以外は比較例3と同様にして評価した。その結果を表3に示す。

【0053】比較例5

比較例3において、顔料を濃赤色にした以外は比較例3と同様にして評価した。その結果を表3に示す。

【0054】比較例6

比較例3において、顔料を濃青色にした以外は比較例3と同様にして評価した。その結果を表3に示す。

【0055】

【表1】

【0056】

表 1

	実施例 1	実施例 2	実施例 3
M F R (230℃)	9.7	10	36.9
メモリーエフェクト (ME)	1.11	1.09	1.01
エチレン含量 (重量%)	0	1.0	0
平均溶出温度 (T ₅₀)	96	90	97
溶出分散度 (σ)	5.6	6.0	7.3
顔料 (重量%)	酸化チタン 1.85	酸化チタン 1.48	酸化チタン 1.0
	無機顔料		
	チタニイエロー-0.002 群 青0.0001 弁 柄 赤0.0001	カーボンブラック0.0005	チタニイエロー-0.035 焼成チタニイエロー-0.018
	有機顔料	フタロシアニンブルー-0.03	
反り (mm)	白 12	淡青色 16	淡黄色 0.5
可塑化時間 (sec)	11.1	11.1	12.1
耐候性 (時間)	1.400	1.250	1.200

【※2】

【0057】

表 2

	比較例 1	比較例 2	比較例 3
M F R (230℃)	9.7	9.7	9.7
メモリーエフェクト (ME)	1.11	1.11	1.53
エチレン含量 (重量%)	0	0	0
平均溶出温度 (T ₅₀)	96	96	116
溶出分散度 (σ)	5.6	5.6	15.2
顔料 (重量%)			酸化チタン 1.85
	無機顔料	カーボンブラック 0.01	チタンイエロー-0.002 群 青 0.0001 弁 柄 赤 0.0001
	有機顔料	フタロシアニンブルー-0.4 キナクリドンレッド0.02	
	目視色	濃赤色	濃青色
反り (mm)	29	37	52
可塑化時間 (sec)	11.3	11.5	12.8
耐候性 (時間)	200	1,300	1,200

【対3】

表 3

		比較例 4	比較例 5	比較例 6
M F R (230℃)		9.7	9.7	9.7
メモリーエフェクト (ME)		1.53	1.53	1.53
エチレン含量 (重量%)		0	0	0
平均溶出温度 (T ₅₀)		116	116	116
溶出分散度 (σ)		15.2	15.2	15.2
顔料 (重量%)	酸化チタン	1.48		
	無機顔料	カーボンブラック0.0005	并柄赤 0.3 酸化鉄黒 0.11	カーボンブラック0.01
	有機顔料	フタロシアニンブルー0.03	キナクリドンレッド0.3 ベリレンレッド0.019	フタロシアニンブルー0.4 キナクリドンレッド0.02
	日 視 色	液青色	濃赤色	濃青色
反 り (mm)		53	58	64
可 塑 化 時 間 (sec)		13.1	13.0	13.1
耐 候 性 (時間)		1.100	150	1.150

【0058】

【発明の効果】このような本発明の射出成形体用プロピレン系樹脂組成物は、MEや溶出分散度(σ)が特定範

围のプロピレン系樹脂を用いており、しかも、酸化チタンを含有している組成物であることから、反り特性、可塑化特性及び耐候性に優れたものとなる。

フロントページの続き

(72)発明者 小瀬垣 公 穂
三重県四日市市東邦町1番地 日本ポリケ
ム株式会社四日市技術センター内

(72)発明者 田谷野 孝 夫
三重県四日市市東邦町1番地 日本ポリケ
ム株式会社四日市技術センター内